

CONTRIBUTION

A la recherche toxicologique

DE L'ÉTAIN

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 13 Décembre 1922

PAR

E. MISK

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BEYROUTH

Né le 3 Août 1888, à Beyrouth (Syrie)

Examineurs de la Thèse.....

{	MM. FAVREL, <i>Président.</i>	{	<i>Juges.</i>
	DOURIS.....		
	PASTUREAU		

ÉCHANGES UNIVERSITAIRES

Envoi de la Bibliothèque de l'Université de Nancy
à la Bibliothèque de l'Université de *Lejde*

THÈSES ET PUBLICATIONS ACADÉMIQUES

des mois de *Octobre à Décembre 1922*

ÉCRITS ACADÉMIQUES	—
THÈSES de droit	1
— médecine <i>n^{os} 198-206</i>	9
— pharmacie <i>n^{os} 71-72</i>	2
— sciences	—
— lettres	—
TOTAL	12

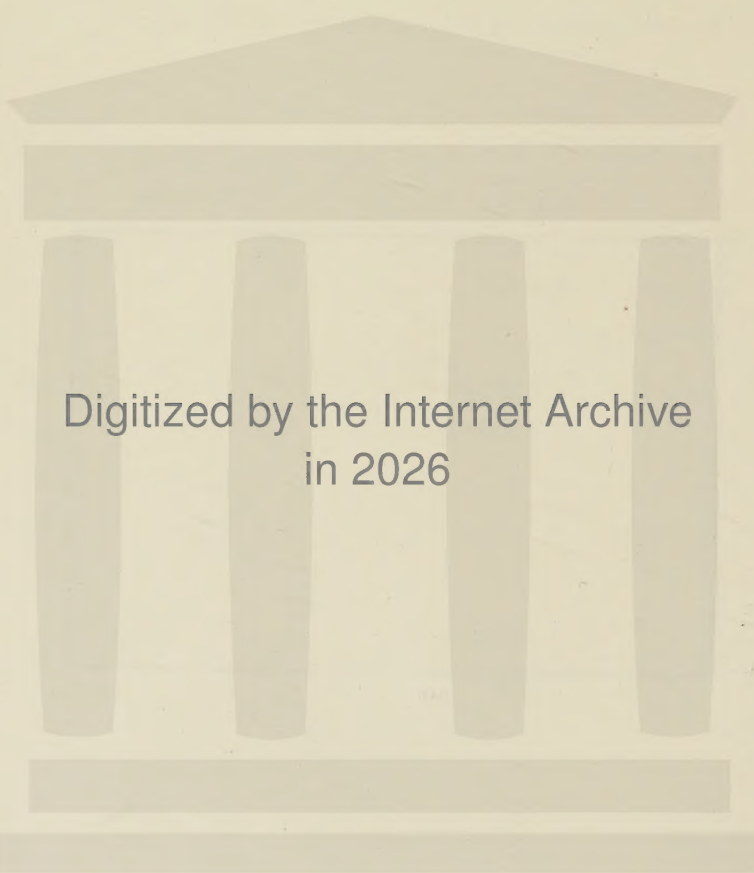
+ table

Nancy, le *18 janvier* 1923



Le Bibliothécaire en chef,

[Signature]



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547417_0081

CONTRIBUTION

A la recherche toxicologique

DE L'ÉTAIN

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 13 Décembre 1922

PAR

E. MISK

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BEYROUTH

Né le 3 Août 1888, à Beyrouth (Syrie)



Examineurs de la Thèse.....

{	MM. FAVREL, <i>Président.</i>	{	<i>Juges.</i>
	DOURIS.....		
	PASTUREAU		

Doyen : M. BRUNTZ, *, , I , .Assesseur : M. FAVREL *, I .*Professeurs :*

MM. FAVREL, *, I 	Chimie organique.
GRÉLOT, *, I  , 	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *,  , I  , 	Matière médicale.
DOURIS,  ,  , déc. étrangère..	Toxicologie et Analyse chimique.
N	Bactériologie.
PASTUREAU, *, 	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, 	Histoire naturelle.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, I 	Chimie et Toxicologie.
--	------------------------

Chargés de cours :

MM. FAVREL, *, I 	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, *, I  , 	Hydrologie.
DOURIS,  ,  , déc. étrangère ..	Chimie biologique.
N	Zoologie.
PILLOT, I 	Physique.
BUSQUET, I. 	Pharmacodynamie.
VERNIER, I 	Hygiène.
RENARD	Législation et Déontologie.

*Conservateur des collections :*M. VOGT, I. , .*Chefs de travaux :*

MM. CORDEBARD,  , 	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
PILLOT, I  , chargé des travaux...	Physique.
VOGT, I  , 	Micrographie.
VERNIER, I 	Microbiologie et Parasitologie.
GILLOT, 	Pharmacie.

Secrétariat :

MM. BERTRAND, I 	Secrétaire.
F. LAMBERT DES CILLEULS, *,  , I 	Secrétaire honoraire.
ROVEL, I 	Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A Monsieur E. KOHN-ABREST

Docteur ès-Sciences

*Directeur du Laboratoire de Toxicologie
de la Préfecture de Police.*

Reconnaissance et hommage respectueux.

A Monsieur le Professeur DOURIS
de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

Hommage et reconnaissance

A Monsieur le Docteur JEAN MISK

de Beyrouth

A MA MÈRE.

Introduction

Le physiologiste, attiré par les phénomènes biologiques, multiplie ses recherches et tâche d'expliquer souvent ces phénomènes par la présence de certains éléments chimiques dans l'organisme ; ainsi on a constaté que le chlore, le soufre, le phosphore, le silicium, le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium étaient des éléments normaux de l'organisme, exerçant chacun un rôle spécial. On les a nommés, à cause de leur importance dans la constitution des tissus vivants, « éléments plastiques ».

À côté de ces éléments, on a isolé d'autres corps, plutôt à l'état de trace, qui paraissent, par leur présence et leur extrême division, provoquer des réactions diastasiques. Ce sont les « éléments catalytiques ».

Ce sont : le fluor, l'iode, l'arsenic, le bore, le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, le baryum, l'argent, l'aluminium, le strontium, le rubidium, le césium et enfin l'étain : ce dernier fait l'objet de cet exposé.

Mais pour notre part, nous laissons au biologiste le soin délicat de commenter le rôle de ce corps dans l'organisme et de tirer les conclusions qu'il jugera les plus probantes, n'ayant en vue que d'indiquer quelle quantité d'étain on est exposé à retrouver habituellement dans l'organisme humain et d'en tirer toute indication utile à l'interprétation d'une expertise toxicologique.

Ces recherches font d'ailleurs partie du programme tracé d'une manière générale par M. KOHN-ABREST.

C'est ainsi qu'il a déterminé pour le mercure, l'arsenic (1) et le zinc (ce dernier avec M. GYAYA (2) quelles étaient les quantités trouvées dans les viscères. Notamment en ce qui concerne l'arsenic, il a établi de la façon la plus nette la différence entre l'arsenic normal de nos tissus, l'arsenic introduit dans l'organisme par les traitements médicamenteux, et enfin l'arsenic vénéneux.

C'est donc sur ses conseils que nous avons entrepris de faire une étude parallèle sur l'étain.

Mais avant d'entreprendre nos recherches, notre éminent Maître nous a engagé à vérifier les méthodes servant à déceler et doser l'étain en toxicologie.

L'ordre suivi dans notre exposé est le suivant :

Chapitre I. — L'étain et son rôle en toxicologie.

Chapitre II. — Propriétés de l'étain et de ses sels.

Chapitre III. — Critique des méthodes employées en toxicologie pour la recherche de l'étain.

Chapitre IV. — Essai de diverses autres méthodes pour la recherche de l'étain en toxicologie.

Chapitre V. — Recherche de l'étain dans les conserves et les légumes.

Chapitre VI. — Recherche de l'étain dans les viscères humains.

Chapitre VII. — Essais expérimentaux sur le lapin.

Chapitre VIII. — Conclusions.

1. KOHN ABREST. — Bull. Soc. M. lég., p. 67-68 ; 1918. — SIGARD et PARAF. — C. R. Ac. Sc., t. 472, p. 301 ; 1921.

2. GYAYA. — *Zinc dans l'organisme humain*, thèse phar. Paris, 1920 et C. R. Ac. Sc., t. 470, p. 906 ; 1920.

Nous avons entrepris nos recherches au Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de Police, sous la direction de M. E. KOHN-ABREST, docteur ès sciences, directeur du laboratoire, et de M. le Professeur DOURIS, de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

Nous prions nos deux Maîtres de vouloir bien agréer le témoignage de notre gratitude pour la bienveillance qu'ils ont bien voulu nous réserver pendant notre séjour au Laboratoire de toxicologie et pour leur inlassable patience à seconder nos efforts.

Nous prions M. le Professeur BRUNTZ, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Nancy, d'agréer notre reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'il nous a réservé et les facilités qu'il nous a prodiguées.

Nous exprimons la même reconnaissance à MM. les Professeurs FAVREL et PASTUREAU, qui ont bien voulu nous honorer et accepter d'être de notre jury.

Nous ne saurons non plus oublier le bon accueil que nous avons reçu au Laboratoire de toxicologie de la part de tout le personnel et spécialement de M. BOULIGAUD. Nous les prions tous d'agréer l'expression de notre profonde gratitude.

Nos remerciements s'adressent aussi à M. DEVAL, Chef de laboratoire à l'Hôtel-Dieu, et à M. le Docteur KOURI, Chef de Clinique chez M. le Professeur GILBERT, à qui nous devons l'accès au Laboratoire de toxicologie.

Enfin, nous ne laisserons pas l'occasion nous échapper sans exprimer les affectueux sentiments de reconnaissance à notre collaborateur, M. le Docteur Jean MISK, de Beyrouth, à côté de qui nous avons appris l'amour du laboratoire,

CHAPITRE PREMIER

L'étain et son rôle en toxicologie

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus ; son utilisation remonte à l'âge du bronze ; les Egyptiens l'ont couramment employé ; il est cité dans le Pentateuque. BERTHELOT (1) l'a isolé d'un miroir remontant à 1600 avant notre ère.

Son usage a été universel en Asie et en Europe au début de l'époque historique. Les Phéniciens le transportaient de Charsis (Espagne) sur le marché de Tyr. Les Romains l'ont retiré des îles Cassiterides.

L'étain se rencontre rarement à l'état natif ; on le trouve néanmoins en Bolivie mélangé à l'oxyde stannique, à du plomb, du fer et à l'arsenic ; on l'a rencontré aussi dans la Guyane française dans les dépôts aurifères ; l'étain natif est en grain métallique.

La cassiterite est le minerai principal de l'étain ; c'est un oxyde d'étain, cristallisé ou amorphe, souvent concrété (appelé alors étain de bois) dans les filons anciens ou dans les alluvions provenant de la désagrégation de ces filons.

1. D'après H. MOISSAN. — *Traité de chimie générale*, t. 2, p. 571 ; Masson et C^{ie}, Paris.

Les cristaux ont l'éclat amandin ; ils sont transparents, translucides ou opaques ; leur couleur varie du brun au clair.

La stannine est un minéral de sulfure d'étain, de cuivre, de fer et de zinc ; c'est une masse gris d'acier, passant au jaune de bronze, à cassure inégale, se rencontre dans les roches stannifères de la Bohême.

L'emploi de l'étain pour la fabrication des ustensiles de ménage date du temps de la conquête de la Gaule. Aujourd'hui, son usage est tellement répandu qu'il occupe une des places les plus importantes parmi les métaux ; cette importance augmente encore chez l'hygiéniste, à cause de l'usage journalier de ce métal dans la vie domestique.

En effet, nous le retrouvons presque dans tous les alliages avec lesquels on fabrique les objets de cuisine, de pâtisserie et de confiserie ; il sert à étamer ces objets quand ils sont fabriqués avec d'autres alliages ou métaux ; il sert surtout à l'étamage des boîtes en fer-blanc pour renfermer les conserves, etc..., etc... Réduit en feuilles, l'industrie l'emploie sur une grande échelle pour envelopper des pâtes et conserves alimentaires, afin de les préserver de l'action de l'air, de la lumière et de l'humidité : chocolat, thé, pâtisseries, etc...

C'est ce qui explique d'ailleurs la présence fréquente de ce métal dans nos aliments, surtout les aliments gras et salés ; les asperges, les champignons, les purées de tomates en contiennent, (CARLES) (1), ainsi que les pains d'épices, les choucroutes (POUCHET) (2). La viande de

1. D'après BARTHE. — *Toxicologie chimique*, p. 486 ; Vigot frères, Paris 1918.

2. POUCHET. — *Traité de toxicologie*, p. 249 ; oct. Dion, Paris 1903.

consERVE peut en contenir jusqu'à 0,02 par 100 grammes (1).

Le travail le plus intéressant sur la présence de l'étain dans les conserves est dû à M. GOSTHAUER (2), à qui nous empruntons les chiffres suivants :

Etain en milligrammes par kilo de conserve : petits pois, 125,85 ; oseille, 228,10 ; sardines, 298,9 ; bœuf à la mode, 306,77 ; homards, 385,43 ; fromage de camembert, 818 ; fromage de Neuchâtel, 2155,20.

Au chapitre VI de cet exposé, en outre des quantités d'étain contenues dans les conserves, nous donnons les quantités que nous avons isolées des légumes frais.

Malgré cette fréquence de l'étain dans nos aliments, on ne connaît cependant que peu de cas d'intoxication par ce métal. L'étain, d'une part peu toxique, est en second lieu peu soluble, même dans le liquide acide de l'estomac, les quantités résorbées restent toujours minimales. D'ailleurs, c'est ce qui explique qu'il a pu être employé en thérapeutique, comme tœnifuge à la dose massive de 15-30 grammes.

Depuis quelque temps, son emploi se propage de nouveau pour combattre les maladies cutanées d'origine staphylococcique.

L'étain, en tant que métal, s'est montré surtout toxique par les impuretés dont il est en général accompagné : l'industrie arrive difficilement à le livrer pur et il est presque toujours associé au plomb, à l'arsenic, au cuivre, au bismuth, etc..

1. Annales d'Hygiène publique, série 4 n° 27, 1881.

2. GOSTHAUER. — *Contribution à l'étude toxicologique de l'étain*, thèse de pharmacie, Nancy 1910.

L'addition du plomb à l'étain rend ce dernier plus malléable pour certains travaux. La législation a même permis une telle addition jusqu'à 10 % ; mais l'industriel ne s'en contente pas et ajoute des proportions beaucoup plus fortes par esprit de fraude.

La recherche de ces impuretés ne nous occupera pas dans ce travail ; cependant, au chapitre VI, nous donnons les chiffres de plomb que nous avons jugé utile de rechercher à côté de l'étain.

Si, comme nous venons de le voir, l'étain pur est si peu toxique, nous ne sommes plus en droit d'affirmer la même chose quand nous parlons de ses sels, surtout de ses sels chlorurés ou organiques ; ces deux derniers, introduits dans l'organisme, peuvent causer des troubles sérieux.

En effet, le chlorure d'étain possède des propriétés toxiques incontestables : caustique énergique, il agit à la façon du sublimé et peut causer la mort assez rapidement. A l'autopsie, on retrouvera des ulcérations parfois profondes dans la paroi de l'estomac.

L'acétate d'étain triéthylé et le tartrate d'étain et de soude provoquent chez les animaux des phénomènes d'intoxication du côté de l'appareil digestif, de la moelle épinière et du cerveau.

L'action nocive des sels d'étain augmente avec leur solubilité.

Les sels d'étain sont très employés dans l'industrie. Le chlorure est un mordant très estimé des teinturiers ; les boulangeries et les pâtisseries l'ont ajouté à certaines farines inférieures pour améliorer leur qualité ; il a été

introduit dans les pains d'épices pour substituer la mélasse au miel (BARTHE) (1).

Le bisulfure d'étain sert à bronzer le bois et à enduire les coussins des machines électriques.

Quelques autres combinaisons sont encore employées dans la teinture, tel le pourpre de Cassius, la laque minérale, le pink-colw.

Accidentellement, tous ces produits peuvent s'introduire dans l'économie ; comme nous l'avons dit, nos aliments peuvent en contenir, surtout des sels organiques et chlorurés, par l'action du sel, des matières grasses et des acides que contiennent ces aliments, sur l'étain des boîtes de conserve et les ustensiles de cuisine.

Cependant l'histoire de la toxicologie relate peu de cas d'intoxication par les sels d'étain.

ORFILA (2) cite le cas d'empoisonnement de plusieurs personnes qui avaient mangé un pot-au-feu salé par mégarde avec du sel d'étain. Il ne relate pas de cas de mort.

CHRISTISON (3) raconte la mort d'un homme survenue après ingestion d'une demi-cuillerée de sel d'étain.

D'après PATENKO (4), 250 soldats du camp d'Utrecht ayant mangé des conserves en boîtes en fer-blanc étamé, tous ressentirent des symptômes gastro-entériques qui seraient dus à l'étain contenu dans ces conserves.

1. BARTHE. — *Toxicologie chimique* ; Vigot frères, Paris 1918.

2. ORFILA. — *Traité de toxicologie*, t. 2, p. 5 ; Labé, Paris 1852

3. RABUTEAU. — *Éléments de toxicologie et de médecine légale*, 2^e édit, p. 167, G. Steinheil.

4. PATENKO. — *Archives de physiologie*, p. 35, 1886.

RABUTEAU (1) rapporte qu'un homme ayant desséché du sel de cuisine dans une assiette en étain, a essuyé ensuite cette assiette avec un morceau de pain et un morceau de rôti qu'il a mangés ; il a ressenti tous les symptômes ordinaires dus aux sels d'étain.

Enfin, Th. GÜNTHER (2) rapporte un cas d'empoisonnement qui le frappa personnellement : après avoir un jour mangé des harengs marinés, il avait souffert d'une gastrite pendant six jours ; il a attribué le mal à ces conserves et, à l'analyse chimique, il a isolé 10 centigrammes d'étain par 100 grammes de conserves.

Pourtant, les toxicologues ne sont pas toujours d'accord sur les effets toxiques de l'étain.

En 1889, pour SEEMAN (3), tant à l'état d'oxyde que combiné aux acides, l'étain est un poison même mortel.

En 1862, HUSEMAN (4) affirme que l'étain métallique n'est pas du tout nocive et ses sels ne le sont pas beaucoup. Pour lui, les accidents attribués à l'étain sont dus exclusivement aux métaux dangereux dont il est en général accompagné.

Cependant il affirme la toxicité du chlorure.

ORFILA (5) considère l'étain comme peu toxique par cause de sa faible solubilité et constate que cette toxicité augmente avec la solubilité des sels.

1. — RABUTEAU. — *Eléments de toxicologie et de médecine légale*, p. 617, G. Steinheil.

2. T. GÜNTHER. — *Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung und hygiène*, p. 915, 1899.

3. SEEMAN. — *Lehrbuch der toxicologie*, Bd I, 1829.

4. HUSEMAN, — *Traité de toxicologie*, d'après GOSTHAUER — *Contributions à l'étude toxicologique de l'étain*, thèse dr. phar., Nancy 1910.

5. ORFILA. — *Traité de toxicologie*, t. 2, p. 1 ; Labé, Paris 1852,

DRAGENDORFF (1) n'affirme rien et conclut ceci : « L'influence des préparations d'étain sur l'organisme animal est encore peu connue. »

L'action des sels d'étain sur les animaux a été souvent étudiée.

ORFILA (2), en 1839, a fait une étude expérimentale intéressante.

Dans une première expérience, il introduit dans l'estomac d'un chien, par incision à la gorge, 1 gramme de chlorure d'étain ; quarante minutes après, le chien eut des vomissements et mourut le troisième jour sans présenter d'autres symptômes.

A un second chien, il administra par la même voie 5 grammes de sel d'étain ; le chien eut les mêmes vomissements et en plus, ORFILA a remarqué des convulsions spasmodiques dans les membres et l'animal mourut dans la nuit qui a suivi l'expérience.

A l'autopsie, les deux chiens présentaient des corrosions dans l'estomac et une rougeur des intestins.

En refaisant les mêmes expériences, mais en remplaçant le chlorure par l'oxydure, il a remarqué les mêmes symptômes à des doses beaucoup plus fortes.

Enfin, il a injecté à des petits chiens dans la veine jugulaire et a provoqué leur mort avec des doses de 5 centigrammes.

WHITE (3), en 1881, fit des expériences en injectant par

1. DRAGENDORFF. — *Die Verichtlich, chemische Ermittlung von giften*, 1905.

2. ORFILA, — *Traité de toxicologie*, t. 2, p. 1 ; Labé, Paris 1852.

3. WHITE. — *Archives fur experiment. Patholog. und Pharmakolog.* Bd 13, 1881.

voie veineuse de l'acétate d'étain triéthylé et du tartrate d'étain et de soude. Les manifestations toxiques qu'il a observées étaient du côté du tube digestif et du centre nerveux.

Du côté de l'appareil digestif, il constata des vomissements, manque d'appétit, soif, coliques violentes, diarrhées abondantes accompagnées de sang.

A l'autopsie, il remarqua un intestin contracté, rempli de liquide brunâtre, mais jamais sanguinolent.

Chez le lapin, les troubles de l'appareil digestif étaient plutôt insignifiants ; il ne remarqua qu'une diarrhée modérée.

Comme manifestations nerveuses, WHITE (1) observa une paralysie qui s'étendait de préférence sur la moelle épinière ; faiblesse surtout des membres postérieurs, dépréciation de l'irritabilité réfléchie.

En outre de la paralysie de la moelle épinière, il a constaté l'irritation du centre nerveux ; le lapin avait du tremblement musculaire nerveux qui dégénérait souvent en accès convulsifs, d'où dérangement de la respiration et mort.

A l'examen chimique, il retrouva l'étain dans les muscles, le foie et le cerveau ; les urines en contenaient 0,02.

Parlant de l'étain administré par voie digestive, WHITE (1) affirme : « On ne peut donc pas douter qu'une partie du métal est résorbée par l'intestin, cependant les quantités ne sont pas probablement suffisantes pour produire un effet toxique.

1. WHITE. — *Archives für experiment. Patholog und Pharmacolog.*, Bd. 13, 1881.

En conséquence de tout ce qui précède, l'étain se trouve dans beaucoup de nos aliments.

Les expériences sur les animaux et l'histoire de la toxicologie nous montrent que les sels d'étain peuvent occasionner des accidents chez l'homme.

Il n'est pas étonnant de rencontrer ce métal comme un élément habituel de l'organisme.

D'où la nécessité pour l'expert de fixer cette question et de connaître les quantités d'étain qui peuvent se trouver dans les viscères pour tirer ses conclusions.

CHAPITRE II

Caractères de l'étain et de ses sels

Étain

Sn = 119

L'étain pur est solide, blanc, brillant ; s'il tire sur le bleu, le gris, ou s'il est mat, c'est qu'il contient des métaux étrangers ; il est mou, très malléable et fait entendre un craquement spécial lorsqu'on le plie ; ce craquement est appelé « cri d'étain ». Sa texture est cristalline ; le plomb, le cuivre et le fer le rendent cassant. L'étain se lamine en feuilles très minces, ayant moins de 0,00027 d'épaisseur ; ces feuilles, appelés tain, servent dans l'industrie des glaces.

L'étain est peu tenace ; un fil de 2 millimètres se rompt sous le poids de 24 kilos.

Lorsqu'on frotte l'étain, il répand une odeur caractéristique ; cette odeur se retrouve souvent dans les sels.

À 100°, l'étain se laisse étirer en fil ; il fond à 231°, bout au rouge blanc ; il ne se volatilise pas sensiblement.

Sa densité est de 7,3 ; fondu, il a une densité de 7,285 ; laminé, cette densité est de 7,293 ; cristallisé, sa densité baisse à 7,10.

L'étain affecte plusieurs états allotropiques. Au-dessous de 20°, il devient friable et donne de l'étain gris ; cette transformation est complète à — 40°.

L'étain rhombique se forme à $\pm 195^\circ$; enfin il fond à 231°.

L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air et à la température ordinaire ; à une haute température, il s'oxyde avec formation d'oxyde stannique ; mélangé à du plomb, cette oxydation est plus rapide. Dans l'eau, son oxydation est lente, mais augmente dans l'eau salée.

Chauffé au rouge, il décompose la vapeur d'eau en donnant de l'oxyde stannique.

Chauffé au chalumeau, sur un charbon, pendant longtemps, il donne une auréole blanche peu large.

L'étain ne forme pas de combinaisons avec l'hydrogène.

L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid ; à 150°, il l'oxyde suivant sa concentration ; fort, il donne du sulfate stannique avec dégagement d'hydrogène sulfureux et dépôt de soufre ; dilué de deux, trois ou quatre fois son volume d'eau, il donne un dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide azotique agit énergiquement sur l'étain en donnant de l'acide métastannique ; l'acide azotique fumant n'a pas d'action ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'eau au mélange, l'attaque devient énergique et donne de l'acide métastannique.

La soude et la potasse le dissolvent à chaud en donnant un métastannate alcalin et dégagement d'hydrogène.

L'étain s'unit directement au chlore, brome, iode, soufre, phosphore, plomb et à l'arsenic.

L'étain forme deux classes de combinaisons : les diatomiques, ce sont les stanneux ; les tétratomiques, ce sont les sels stanniques.

Chlorure stanneux



Le chlorure stanneux est très employé par l'industrie sous le nom de sel d'étain. C'est un sel blanc, cristallisé avec deux molécules d'eau, ayant une saveur astringente.

Anhydre, il est brillant, à cassure vitreuse, fusible et volatile au rouge blanc ; fondu avec du cyanure de potassium, il est facilement réduit.

Il se dépose de ses solutions et donne du $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Le chlorure d'étain, en perdant son eau de cristallisation, devient blanc et se décompose partiellement en donnant un dégagement d'acide chlorhydrique.

Il est très soluble dans l'eau en provoquant un abaissement de température. Si la quantité d'eau est trois fois plus grande que le chlorure, sa solution se trouble en donnant de l'oxychlorure SnCl_2SnO , tandis que du chlorhydrate du chlorure stanneux reste en solution ; l'acide chlorhydrique empêche cette formation ainsi que le sel ammoniac et le chlorure de potassium.

Les agents oxydants et chlorurants le transforment en chlorure stannique. Le chlore, l'acide azotique, l'acide chromique et l'acide permanganique provoquent cette

transformation qui, pour être complète, doit se faire dans un milieu chlorhydrique.

Le bichlorure de mercure, traité par le chlorure stanneux, donne du chlorure stannique et du calomel, ou bien du mercure métallique précipité.

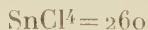
De la même manière, le chlorure cuivrique se transforme en chlorure cuivreux, et le chlorure ferrique en chlorure ferreux.

L'acide sulfureux, en présence de l'acide chlorhydrique avec le chlorure stanneux, se réduit en se transformant en hydrogène sulfuré qui se dégage en partie, tandis que l'autre partie se porte sur le chlorure stannique formé.

Exposé à l'air humide, le chlorure stanneux donne un mélange de tétrachlorure et d'oxychlorure stannique ; cette oxydation est plus rapide avec une solution étendue qu'avec une solution concentrée.

La solution de chlorure d'étain, additionnée d'acide tartrique, ne précipite ni par la soude caustique, ni par le carbonate de sodium ; ces solutions sont d'un pouvoir réducteur puissant.

Chlorure stannique



Liquide incolore ou jaunâtre s'il contient du chlore, répandant d'abondantes fumées blanches à l'air par suite de formation d'hydrate.

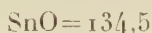
Versé dans l'eau, il produit un bruit strident ; avec une petite quantité d'eau, il donne un hydrate cristallisé répondant à la formule $\text{Sn Cl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Le chlorure stannique ne s'électrolyse pas, manquant de conductibilité.

Il dissout à chaud le soufre, l'iode, le phosphore ordinaire, mais non le phosphore rouge.

Par refroidissement, il peut cristalliser.

Protoxyde d'étain

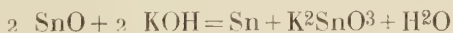


Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions d'alcalis et les acides.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme l'amadou en donnant du bioxyde.

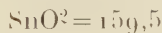
Son hydrate $\text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ est soluble dans les alcalis, la chaux, la baryte, mais ces solutions sont instables et donnent de l'oxyde anhydre surtout à chaud ; c'est ainsi qu'on n'a pas pu isoler les combinaisons de cet hydrate : les stannites.

Une solution d'hydrate stanneux alcaline, évaporée rapidement, se transforme en étain et en stannate alcalin.



L'hydrate se dissout facilement dans les acides.

Bioxyde d'étain

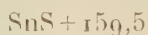


C'est le principal minerai de l'étain, il se rencontre dans la nature à l'état cristallisé ou en masses stalactitiques ; il est coloré en général en brun,

Par calcination de l'étain on obtient un oxyde grisâtre appelé potée d'étain, employé pour la confection des émaux et quelques couleurs.

Le bioxyde a des hydrates qui sont de véritables acides, le premier est l'acide stannique SnO_2H_2 ; le second est l'acide métastannique, $\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

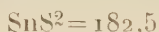
Protosulfure d'étain



De couleur brune, il est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque à condition que ce dernier renferme un excès de soufre ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique bouillant le transforme en acide métastannique insoluble.

Bisulfure d'étain



De couleur jaunâtre, il est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans la potasse et la soude caustique ; il est difficilement soluble dans l'ammoniaque.

Réactions des sels d'étain

Les sels d'étain sont en général incolores.

Le chlorure stannique est entraîné avec la vapeur d'eau à l'ébullition. L'eau le décompose en liqueur diluée et chaude.

Les sels d'étain en présence d'acide chlorhydrique et d'une lame de zinc métallique, se réduisent en donnant de l'étain métallique.

Ce dernier, dissout dans l'acide chlorhydrique, donne une solution de chlorure stanneux dont on se sert pour l'identification des sels d'étain.

Sels stanneux

Avec l'hydrogène sulfureux, ils donnent un précipité brun insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque si ce dernier ne renferme pas un excès de soufre.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ils donnent un précipité brun soluble dans un excès de réactif en présence d'un excès de soufre.

Avec la potasse caustique, ils donnent un précipité d'hydrate blanc, soluble dans un excès de réactif ; à chaud et dans une solution concentrée, il y a un précipité noir qui se forme.

Avec le carbonate de potassium, il y a formation de précipité blanc d'hydrate insoluble dans un excès de réactif, avec dégagement d'acide carbonique.

Avec l'ammoniaque, il y a un précipité d'hydrate insoluble, se formant même avec un excès de réactif ; cet hydrate noircit par la chaleur.

Avec l'acide oxalique, il y a formation de précipité blanc.

Le bichlorure de mercure donne avec les sels stanneux un précipité de calomel ; en présence d'un excès de sel

d'étain et à chaud, le précipité finit par devenir gris par suite de la formation de mercure métallique.

L'iodure de potassium précipite les sels stanneux en jaune.

Le chlorure d'or, en présence de quelques gouttes d'acide nitrique, donne un précipité de pourpre de Cassius.

Dans un mélange de ferri-cyanure de potassium et de perchlorure de fer, les sels d'étain donnent un précipité de bleu de Prusse.

Sels stanniques

L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune-brun soluble dans le sulfhydrate, dans la potasse; il est difficilement soluble dans l'ammoniaque.

La potasse caustique donne un précipité soluble dans un excès de réactif.

Le carbonate de potassium et le carbonate d'ammonium donnent un précipité d'hydrate avec dégagement d'acide carbonique.

CHAPITRE III

Méthodes employées en toxicologie pour la recherche de l'étain

Systématiquement, tous les traités de toxicologie se basent, pour la recherche de l'étain dans les viscères, sur la propriété que possède ce métal de donner avec l'hydrogène sulfuré un précipité de sulfure dans un milieu chlorhydrique. Ce précipité, recueilli sur filtre, est lavé, incinéré et ensuite pesé à l'état de bioxyde d'étain.

Pour la destruction des matières organiques, ils sont également unanimes à préconiser la méthode de FRESENIUS-BABO, modifiée par OGIER (1).

Aussi, avant de commencer la série de nos recherches, avons-nous pensé à vérifier la valeur de cette méthode.

Il nous fallait étudier si tout l'étain contenu dans les viscères passait intégralement en solution ; d'autre part, étudier aussi l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'étain dans un milieu aussi complexe et enfin s'il ne restait pas de l'étain non attaqué en solution, après avoir séparé le précipité de sulfure.

1. OGIER, — *Traité de chimie toxicologique*, p. 260 ; Oc., Dion, 1899.

Rappelons, avant de commencer, la méthode de destruction de OGIER :

« Les viscères sont broyées, puis délayées dans l'eau de manière à former une bouillie un peu fluide. Ils sont introduits dans un ballon de 3-4 litres, dans les expériences habituelles où l'on opère sur un échantillon de 1.000 à 1.500 grammes, de 1 litre à 1 litre et demi dans les expériences faites sur chaque organe séparé ; on ajoute au mélange un excès de chlorate de potasse pur ; la proportion de chlorate nécessaire par rapport au poids des viscères est assez difficile à fixer avec précision parce que les doses d'eau contenue dans ces viscères varient énormément selon leur état de dessiccation, c'est-à-dire selon les temps écoulés depuis la mort ; cependant, d'une manière générale, on peut dire qu'il suffit d'employer une quantité de chlorate égale environ au dixième du poids des viscères ; on forcera la dose si ceux-ci paraissent avoir perdu beaucoup d'eau, ce qui arrive par exemple dans les exhumations tardives.

« Sur le col du ballon s'ajuste un rodage à l'émeri, portant un tube de sûreté, un tube plongeant qui amène le gaz chlorhydrique au sein de la masse pâteuse et enfin un tube adducteur.

« Pour produire le gaz chlorhydrique, nous employons un ballon de 4 litres environ, à moitié rempli d'acide chlorhydrique liquide pur, dans lequel on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique pur, par l'intermédiaire d'une ampoule à robinet ; l'extrémité du tube, par où s'écoule l'acide sulfurique, porte une effilure recourbée, la pointe en haut (pour éviter l'ascension des bulles de gaz dans le tube et dans la boule à robinet).

« Le ballon est légèrement chauffé ; avec cette dispo-

sition, on obtient un dégagement de gaz chlorhydrique aussi rapide que l'on désire, et on le modère, s'il y a lieu, soit en baissant le feu, soit en diminuant l'arrivée de l'acide sulfurique.

« Le gaz chlorhydrique produit traverse un flacon laveur contenant un peu d'acide chlorhydrique liquide ; ce flacon n'a d'autre utilité que de montrer la vitesse du courant gazeux ; le gaz traverse ensuite un robinet à trois voies, dont une branche plonge dans un flacon rempli d'eau ; cette disposition, très utile, a pour but de permettre l'interruption immédiate du courant gazeux, à un moment donné, interruption qu'on obtient en tournant le robinet à trois voies de manière à condenser les gaz dans l'eau.

« Au delà du flacon à eau, le gaz est conduit dans le flacon contenant les viscères à détruire. Le tube abducteur de ce flacon communique avec une longue éprouvette pleine d'eau, destinée à condenser les traces des chlorures volatils qui pourraient être entraînés si l'attaque du chlorate prenait une allure trop vive.

« Le fonctionnement de cet appareil est aisé à comprendre : lorsque la concentration de l'acide formé par la dissolution du gaz dans le ballon est suffisante, le chlorate commence à se décomposer ; les gaz chlorés qui résultent se forment au sein de la masse à détruire et sont, par conséquent, beaucoup mieux utilisés que dans les procédés habituels. Et, en effet, si l'opération est tout à fait bien conduite — ce qui demande un peu d'habitude — il ne se perd pas de chlore et l'atmosphère du ballon est incolore. En tout cas, le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux doit être arrêté dès que les vapeurs

jaunes apparaissent dans le ballon ; l'attaque continue alors d'elle-même, et il se dégage de l'acide carbonique.

« La température du ballon s'élève beaucoup ; il convient d'agiter constamment depuis le moment où commence l'attaque du chlorate aux environs de l'extrémité du tube plongeant, qui amène le gaz, jusqu'au moment où la destruction prend une allure régulière. Si le dégagement d'acide carbonique s'arrête avant que la destruction soit complète, on fait passer un nouveau courant d'acide chlorhydrique gazeux de manière à rétablir la concentration nécessaire pour l'attaque du chlorate.

« Si l'on a condensé trop de gaz chlorhydrique, le chlore et les gaz chlorés se produisent en trop grande abondance, se dissolvent dans l'eau de l'éprouvette ou s'échappent en partie au dehors. Il est, dans ce cas, facile de modérer la réaction, soit en refroidissant le ballon à l'extérieur par un courant d'eau, soit même en diminuant la concentration du liquide par l'introduction d'une certaine quantité d'eau distillée froide que l'on verse par le tube de sûreté.

« L'opération peut être terminée en moins d'une demi-heure.

« Le mélange obtenu de cette manière est jeté sur un filtre en papier, il reste sur le filtre une masse blanche composée surtout de matières grasses incomplètement détruites ; on lave cette masse avec l'eau que contient l'éprouvette.

« La solution obtenue est jaune citron, quelquefois à peine jaunâtre. On élimine à l'aide de l'acide sulfureux gazeux le petit excès de chlore qu'elle contient. Le liquide jaune se décolore partiellement, on le chauffe ensuite à l'ébullition pendant quelque temps, de manière

à chasser tout l'acide sulfureux en excès. Si le volume du liquide est trop grand, on le concentre par une ébullition rapide dans un ballon.

« La solution renferme l'étain à l'état de chlorure stannique...

« On précipite par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est jaune et présente quelques analogies avec le précipité de sulfure d'arsenic, dont il diffère par son insolubilité dans l'ammoniaque et par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique. On y caractérise facilement l'étain après l'avoir transformé en chlorure stanneux.

« Le dosage se fait à l'état de bioxyde stannique. »

Étude de la méthode

1° Vérification de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels d'étain dans le liquide complexe provenant de la destruction des matières organiques par la méthode d'OGIER.

Nous avons pris un filtrat provenant de la destruction des viscères d'une expertise déjà traité par un courant d'hydrogène sulfuré. Nous y avons ajouté 25 centigrammes de protochlorure d'étain et l'avons soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant plusieurs heures ; nous l'avons ensuite abandonné au repos pendant douze heures pour permettre au sulfure formé de bien déposer. Le précipité, recueilli sur filtre, lavé, incinéré, est enfin pesé.

Nous n'avons retrouvé que les 10 % du sel d'étain ajouté, soit 0,027 de protochlorure au lieu de 0,25.

2° Même vérification sur un liquide légèrement acide.

Certains auteurs, tenant compte de la solubilité du sulfure d'étain dans l'acide chlorhydrique, préconisent de neutraliser la solution avant de la soumettre à l'action de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons recommencé à cet effet l'expérience précédente en prenant la précaution de neutraliser notre solution avec du carbonate de sodium et d'ajouter de l'acide chlorhydrique pour ramener la solution à une acidité de 1 %. L'ayant ensuite soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, nous avons recueilli le précipité, lavé, incinéré et pesé.

Encore dans ces conditions, le précipité recueilli était loin de représenter tout le protochlorure ajouté, nous n'avons récupéré que 0,036 calculé en Sn Cl^2 .

Cette perte de l'étain ne pouvait être attribuée à des déchets dans les manipulations ; les matières organiques étaient détruites avant que nous ayons ajouté le protochlorure. Dans la deuxième expérience, cette addition est faite après la neutralisation de la liqueur. Nous ne pouvons incriminer que l'hydrogène sulfuré dont l'action sur l'étain dans pareil milieu n'est pas parfaite. En effet, le filtrat, après la séparation du sulfure, évaporé à sec, le résidu repris par l'acide azotique contenait encore de l'étain.

Devant ces résultats, nous avons jugé utile de reprendre la méthode dès son commencement, de nous placer dans les mêmes conditions que dans une expertise, d'étudier la méthode point par point et de voir où se perd l'étain.

3° 100 grammes de viscères de cheval sont additionnés de 10 centigrammes de protochlorure d'étain, broyés,

délayers dans l'eau pour faire une bouillie fluide, additionnés de 10 grammes de chlorate de potassium et soumis à l'action du gaz chlorhydrique dans un appareil d'Ogier; l'excès de gaz est recueilli dans une éprouvette remplie d'eau distillée; cette eau a servi au lavage des graisses restées sur le filtre après la destruction complète.

a) Le résidu blanc graisseux resté sur le filtre est incinéré en présence d'acide azotique, les cendres sont reprises par l'acide azotique et traitées d'après les méthodes décrites dans le chapitre suivant; nous avons retrouvé 0,0363 d'étain calculé en protochlorure;

b) La liqueur filtrée, débarrassée du chlore, neutralisée par le carbonate de soude, puis ramenée à une faible acidité, a été traitée pendant cinq heures par un courant d'hydrogène sulfuré et laissée en repos pendant 12 heures. Le sulfure, recueilli sur filtre, lavé, incinéré et pesé, contenait 0,0261 d'étain calculé en protochlorure;

c) Le dernier filtrat, évaporé à sec, traité d'après les procédés décrits dans le chapitre suivant, pesait 0,0215 de protochlorure d'étain.

En résumé, par le procédé classique, on ne retrouve que le quart de l'étain dans les viscères.

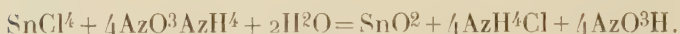
Précipitation sous forme d'hydrate de bioxyde d'étain. —

Nous avons pensé obtenir un meilleur résultat en précipitant l'étain de la même liqueur sous forme d'hydrate de bioxyde d'étain.

Pour cela, 100 grammes de matières détruites comme précédemment, la liqueur claire obtenue, débarrassée de l'excès de chlore, est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'au commencement de précipité brun. Ce précipité redissous avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique,

nous y avons versé une solution saturée d'azotate d'ammonium en notable excès et porté le tout à l'ébullition.

L'étain, dans ces conditions, devrait précipiter d'après l'équation suivante :



Le précipité, après filtrage, est lavé, séché et fondu dans de la potasse. La masse est reprise par l'eau ; l'étain a passé en solution sous forme de stannate alcalin. Cette solution est évaporée, le résidu est repris par l'acide azotique, évaporé à sec, repris par l'eau. Nous avons du bioxyde d'étain en suspension qui, séparé, lavé, séché au moufle et chalumeau, ne représentait que 0,0389 du protochlorure ajouté.

CHAPITRE IV

Essai de diverses autres méthodes pour la recherche de l'étain en toxicologie

a) Considérant la solubilité des sels d'étain dans les solutions acides, nous nous sommes demandé si la méthode employée pour l'extraction des alcaloïdes ne serait pas applicable à la recherche des sels d'étain et si on ne les retrouverait pas dans le résidu de l'éther acide, à l'état de chlorure, avec les glucosides.

Ilâtons-nous de dire que nos recherches dans ce sens nous ont conduit à des résultats négatifs.

Voici la marche suivie :

Un échantillon moyen de viscères, additionné de 0,05 de perchlorure d'étain, broyé, dilué dans deux fois et demi son poids d'alcool à 90°, acidulé par l'acide tartrique, a été mis à macérer pendant douze heures. Le mélange filtré, la solution hydro-alcoolique obtenue est évaporée sous pression réduite ; le résidu est purifié par plusieurs reprises à l'alcool et une dernière fois par de l'alcool absolu. Enfin la solution, évaporée une dernière

fois pour chasser tout l'alcool, le résidu aqueux restant est agité avec de l'éther de pétrole pour séparer les dernières traces de graisse ; on sépare ce pétrole léger, on chauffe la solution pour enlever les traces de l'éther de pétrole et ensuite on agite avec de l'éther sulfurique que l'on sépare.

Nous n'avons pas trouvé trace d'étain.

b) Destruction des matières organiques par la méthode de Denigès (1). — 100 grammes de substances sont introduits dans une capsule après les avoir broyés et additionnés de 10 centigrammes de protochlorure d'étain, avec 160 centimètres cubes d'acide azotique à 40 B. environ ($D=1.39-1.40$) ; nous chauffons sur un bec Bunsen, la capsule étant placée sur un disque de tôle de 2-3 centimètres d'épaisseur, de 11-12 centimètres de diamètre.

Après un temps qui varie d'un quart d'heure à une demi-heure, suivant l'état de division de la masse et la nature des organes (plus rapidement pour les muscles, moins vite pour les organes viscéreux, tels que les reins et le foie), la désagrégation est complète et la mousse du début fait place à une ébullition tranquille.

La mousse est particulièrement abondante avec les organes parenchymateux (foie, reins), à cause de l'urée ou des produits ammoniacaux qu'ils peuvent contenir et surtout avec les poils et les cheveux riches en carbonate de chaux ; si elle menaçait de déborder le récipient, on la briserait avec un agitateur, ou bien on ralentit, ou on enlèverait le feu, ce qui est souvent nécessaire pour les

1. DENIGES, — *Précis de chimie analytique*, 4^e édit., p. 380 ; A. Malcine, 1913.

organes épithéliaux, notamment les cheveux et les poils. Dans ce dernier cas, la durée de la désagrégation dépasse un peu les limites assignées plus haut.

Cette partie de l'opération terminée, et tout vestige de la substance ayant disparu, nous ajoutons 100 centimètres cubes d'eau distillée et ramenons le mélange à une douce ébullition qui est maintenue alors pendant une dizaine de minutes. Le feu alors retiré, nous faisons flotter la capsule sur l'eau froide contenue dans une grande terrine. Les graisses sont solidifiées, nous décantons le liquide dans une capsule de deux litres au moyen d'un entonnoir muni d'un tampon de laine de verre.

Le résidu graisseux, réuni dans une capsule avec 80 centimètres cubes d'eau bouillante, est de nouveau agité sur le feu jusqu'à fusion et division complète dans le liquide.

Nous refroidissons de nouveau la capsule et décantons comme précédemment sur la même laine de verre. Les graisses sont encore lavées à deux reprises à l'eau chaude avec 40 centimètres cubes d'eau chaude.

Tous les liquides de décantation et des lavages sont réunis dans la même capsule, nous ajoutons 8 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, couvrons avec un entonnoir à col coupé près de l'évasement, puis le tout est porté à une douce ébullition jusqu'à concentration à 200 centimètres cubes.

Pour la destruction définitive, nous ajoutons 32 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, recouvrons de l'entonnoir et nous portons à une douce ébullition, en ralentissant le feu quand l'effervescence devient trop grande.

A un moment donné, les vapeurs nitreuses cessent, la masse noircit, se boursoufle, pendant que des fumées

blanches d'acide sulfurique commencent à monter. Aussitôt le feu est enlevé, l'entonnoir soulevé, puis nous faisons couler en un mince filet, sur les parois de la capsule, 20 centimètres cubes d'acide azotique ; un torrent de vapeurs nitreuses se dégage ; nous attendons que l'effervescence cesse et nous chauffons de nouveau jusqu'à boursoufflement et émission de vapeurs blanches. De nouveau nous ajoutons, dans les mêmes conditions que précédemment, 20 centimètres cubes d'acide azotique. Nous réitérons une dernière fois cette opération, mais seulement avec 10 centimètres cubes d'acide azotique, puis nous chauffons le mélange jusqu'à ce que la masse brune ayant cessé d'émettre des gaz et de se boursoufler, diminue de volume et soit bien claire.

A ce moment, à l'aide d'une boule à décantation munie d'un robinet et d'un tube courbé, on fait tomber goutte à goutte de l'acide azotique dans le liquide brun ou noir de la capsule maintenue au voisinage de l'ébullition. La vitesse des affusions sera au début de XL à LX gouttes par minute, puis moins rapide, quand la masse prend une teinte plus faible. Cette attaque continuera ainsi jusqu'à ce que le contenu de la capsule soit complètement décoloré.

Les matières organiques ainsi détruites, nous avons évaporé à sec et fondu le résidu avec de la potasse. L'étain à l'état de stannate de potasse est dissous dans l'eau bouillante. La solution limpide obtenue est évaporée à sec, le résidu oxydé par de l'acide azotique est repris par l'eau ; nous avons l'étain à l'état de bioxyde en suspension. Séparé, lavé, desséché, il pesait 0,03g qui ne correspondent qu'à 0,053g de protochlorure d'étain.

Cette perte provient probablement de ce que l'acide

azotique donne un produit insoluble qui a été retenu, en partie, par les graisses au moment de la décantation.

d) *Méthode Kohn-Abrest* (1). — Pour la recherche de quelques métaux tels que le plomb, qui ne sont pas retrouvables ou du moins qu'en partie, quand on détruit les matières organiques par la méthode d'OGIER, il convient de calciner les viscères en présence de magnésie légère et d'azotate de magnésie.

Nous avons pensé obtenir un résultat avec cette méthode et nous avons opéré comme suit :

100 grammes de matières, broyées avec 10 centigrammes de protochlorure d'étain, additionnées d'un gramme de magnésie calcinée légère et de 30 centimètres cubes d'une solution à 30 % d'azotate de magnésie dans une capsule de porcelaine sont mis à sécher dans une étuve à air chaud réglée à 250°. Après trois heures, la masse bien sèche est portée à la moufle au rouge sombre ; après un quart d'heure à vingt minutes, elle est carbonisée ; on augmente la chaleur et maintient au moufle jusqu'à cendres blanches.

Ces derniers sont repris par l'acide azotique et évaporés à sec. L'oxyde d'étain est mélangé à tout autre oxyde. On reprend avec de la potasse caustique et fond le tout ; l'étain passe à l'état de stannate alcalin. La masse est reprise par l'eau bouillante ; l'étain passe en solution ; le liquide clair obtenu après filtration est évaporé à sec, repris par l'acide azotique puis par l'eau ; l'oxyde stannique se trouve en suspension. Séparé, lavé, séché, il est pesé.

1. KOHN-ABREST. — C. R. Ac. Sciences, t. 171, p. 1179, 1920.

Avec cette méthode, nous avons retrouvé 0,061 de bioxyde d'étain qui correspondent à 0,09135 de protochlorure. Elle est donc satisfaisante.

e) *Méthode Bourcet* (2). — BOURCET, pour déceler des traces d'iode, détruit la matière organique en présence de potasse par incinération ; la potasse donne avec l'étain une combinaison fixe.

100 grammes de matières broyées sont délayées dans une capsule avec 30 centimètres cubes d'une solution de potasse caustique à 30 % et le tout est mis à dessécher dans une étuve. La poudre sèche obtenue est incinérée dans un moufle jusqu'à cendres blanches. Ces cendres sont reprises avec de l'eau bouillante et filtrées. L'étain, à l'état de stannate de potasse, passe dans la solution claire ; on évapore à sec et le résidu est oxydé par l'acide azotique et repris par l'eau. Nous avons en suspension de l'acide métastannique que nous séparons, lavons, séchons et ensuite pesons.

Avec cette méthode, nous avons isolé 0,065 de bioxyde d'étain qui correspondent à 0,09736 de protochlorure. C'est à dire qu'elle nous a paru la plus satisfaisante.

L'identification des oxydes d'étain ainsi obtenus a été faite comme suit :

L'oxyde, avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, mis en contact avec une lame de zinc pur, est réduit à l'état métallique. Ce dernier, séparé, lavé et redissous avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, nous obtenons une solution de chlorure stanneux qui

1. D'après E. BARRAL. — *Précis de chimie analytique*, p. 460 ; J-B Baillière fils, Paris 1904.

nous permet facilement l'identification des sels stanneux.

Parfois nous nous sommes trouvé en présence d'une quantité de silice intimement mélangée à l'oxyde de l'étain ; nous avons constaté ces cas surtout quand nous recherchions l'étain dans les légumes.

Nous avons tourné la difficulté en suivant une technique due à M. NAMIAS (1).

Après avoir pesé le mélange, nous l'avons traité avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. L'oxyde d'étain passe à l'état de chlorure stannique ; le mélange est évaporé à sec, le chlorure se volatilise et il reste la silice pure qui est séchée et pesée ; par différence, nous déduisons le poids de l'oxyde d'étain.

Le tableau suivant résume les résultats de ces recherches.

Numéro	Méthode suivie	SnCl ₂ ajouté	Sn retrouvé calculé en SnCl ₂
1	OGIER, et précipitation à l'état de sulfure.....	0 40	0 0182
2	OGIER, et précipitation à l'état d'hydrate de bioxyde.....	0 40	0 0389
3	DENIGÈS.....	0 40	0 0339
4	KOHN-ABREST.....	0 10	0 09135
5	BOURCET.....	0 40	0 09736

Comme le montre le tableau ci-dessus, il n'y a que deux méthodes qui nous ont donné des résultats satisfaisants. La dernière, destruction des matières organiques

1. NAMIAS. — Moniteur Scientifique, p. 712, 1917.

en présence de la potasse par incinération nous semble la plus pratique. De beaucoup plus simple, plus facile et plus rapide que toute autre, elle donne de plus les meilleurs résultats.

Aussi, dans les recherches qui suivent, l'avons-nous presque toujours employée. Nous ne nous sommes adressé à la quatrième méthode, destruction par incinération en présence de magnésie et azotate de magnésie, que lorsque, à côté de l'étain, nous avons voulu doser le plomb.

Le dosage du plomb a été fait comme suit : les cendres résultant de l'incinération sont reprises par l'acide azotique pur, le mélange est évaporé à sec et repris par l'eau. La solution obtenue, non filtrée, est concentrée au B. M. jusqu'à 50 centimètres cubes, et ceci après avoir neutralisé l'acide azotique par la soude.

Aux 50 centimètres cubes obtenus on ajoute un excès d'acétate de sodium et quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, puis son volume d'alcool. Le tout est laissé au repos pendant douze heures dans un flacon bouché à l'émeri.

Au bout de douze heures, le sulfate de plomb, insolubilisé, dépose au fond avec l'étain dans un abondant précipité de composition complexe.

Ce précipité est alors recueilli sur filtre, lavé à plusieurs reprises avec un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool, puis enfin épuisé par une solution d'acétate d'ammoniaque au quart. Il est bon de laisser cette dernière solution en contact avec le précipité pendant plusieurs heures et de répéter deux fois cette opération. Ainsi tout le plomb passe en solution et l'étain reste incorporé au précipité,

Le précipité resté sur le filtre est fondu avec de la potasse et traité comme il a été décrit.

Quant au plomb, il est précipité par l'hydrogène sulfuré de solutions d'acétate d'ammoniaque. Le précipité de sulfure est recueilli par centrifugation. Après plusieurs lavages à l'eau saturée par H_2S , on oxyde le sulfure par l'acide nitrique ; après évaporation, le résidu est dissous dans un peu de solution d'acétate d'ammoniaque, et le plomb finalement est précipité de la solution (acidulée par l'acide acétique) à l'état de chromate, état sous lequel on le dose.

Avant d'adopter cette méthode, préconisée par M. KOHN-ABREST, nous avons bien vérifié que l'étain n'était pas soluble dans l'acétate d'ammoniaque.

50 centigrammes d'oxyde d'étain fraîchement préparés sont mis en suspension dans 50 centimètres cubes d'une solution d'acétate d'ammoniaque au quart ; le mélange est souvent agité et laissé en contact pendant vingt-quatre heures. L'oxyde est ensuite recueilli, lavé, séché et pesé. On en a retrouvé 0 gr. 4987.

Pour nous assurer que les 0,0013 d'oxyde d'étain n'avaient pas passé dans l'acétate d'ammoniaque, nous avons réduit la solution par évaporation à 2 centimètres cubes et traité par l'hydrogène sulfuré en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique, il ne s'est produit aucun précipité ni de trouble.

D'où nous avons conclu que le dosage du plomb, effectué comme ci-dessus, ne pouvait entraîner aucune cause d'erreur dans le dosage de l'étain.

CHAPITRE V

Recherches de l'étain dans les conserves et les légumes

D'après l'opinion générale, la conservation des aliments dans les boîtes en fer blanc étamées ne présente aucun danger, pourvu que l'étain ne contienne aucun métal toxique, tel que le plomb et l'arsenic.

Cette idée provient de ce que l'on admet que l'étain n'est pas attaquable et ainsi ne peut entrer dans les conserves.

Cependant cette opinion n'a pas toujours été admise par ceux qui se sont occupés de la question.

WAGNER (1), en 1876, constata par des essais que l'étain était attaquable non seulement par les acides et les alcalis, mais encore par les sels neutres tel le sel de cuisine.

HALL (2) a étudié l'action de l'acide acétique, tartrique et citrique sur les boîtes de conserves et il a constaté que ce métal est attaquable même par les acides organiques dilués.

1. WAGNER. Bayerisches Industrie und feuerbeblatt, 1876, 129, d'après Gosthauer, thèse Pharm. Nancy, 1910.

2. HALL. — American Chemical Journal. B. A , IV, 440, d'après Gosthauer, thèse Ph. Nancy, 1910,

UNGER et BODLOENDER (3) constatèrent la présence de l'étain dans plusieurs comestibles conservés dans des boîtes étamées et en assez grande quantité. Ils prouvèrent que les sauces dissolvaient l'étain des parois des boîtes.

Mais pour eux le sel d'étain ainsi formé est une combinaison solide, difficilement résorbable, d'où ils concluent à la non nocivité des conserves.

Quoi qu'il en soit de l'action de l'étain, il nous a paru intéressant de refaire quelques-unes de ces analyses d'après notre méthode et de voir si nous ne retrouvons pas des chiffres un peu plus élevés que ceux trouvés jusqu'ici.

Enfin, nos recherches ont encore porté sur quelques légumes frais où nous avons retrouvé de l'étain, mais en plus faibles doses.

Le tableau suivant donne en centigramme par kilogramme de matière le chiffre de l'étain et du plomb.

Résultats

PRODUIT ANALYSÉ	ÉTAIN	PLOMB
Purée de tomates.....	163	0,32
Haricots verts.....	132	0,17
Harengs marinés.....	88	0,195
Petits pois.....	85	0,21
Choucroute	83	0,00
Saumon	79,40	0,08
Rillettes	53,50	0,03
Cèpes	43,50	0,53
Lait condensé.....	3,68	0,019
Choux rouges frais.....	0,513	0,00
Tomates fraîches.....	0,242	0,00
Haricots verts frais.....	0,230	0,00

(Kohn-Abrest)

1. UNGER et BODLOENDER. — Centralblatt f. Allg. Gesundheitspflege, Bd., I, 54.

CHAPITRE VI

Ayant trouvé de l'étain dans toutes les conserves et même dans certains légumes frais, il nous paraissait impossible de ne pas en trouver dans les viscères humains.

Nous avons utilisé, pour nos recherches dans les viscères, les matériaux d'expertises effectuées au Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de Police.

Après avoir constaté, qualitativement, la présence de l'étain dans les viscères de trois cadavres différents, nous avons enfin étudié la répartition de l'étain dans les organes.

Ces dernières recherches ont également porté sur des fœtus.

Nous résumons nos résultats dans le tableau ci-dessous.

Nous y avons réservé une colonne pour la quantité d'étain trouvée et rapportée au poids d'un kilogramme d'organes secs. Pour effectuer ce calcul, nous avons pris un échantillon moyen de chaque viscère, nous l'avons desséché à 110° et pesé de nouveau.

Tableau

Doses et répartition de l'étain dans les organes humains

Poids des Organes		ÉTAIN		
		Rapporté au kilo d'organe frais	Rapporté au kilo d'organe sec	En totalité des viscères
Homme âgé de 42 ans	gr.	grammes	grammes	grammes
Cerveau.....	850	0 00587	0 0199	0 00487
Reins.....	490	0 033	0 0522	0 0162
Cœur.....	410	0 0457	0 0534	0 0064
Foie et rate.....	1600	0 4376	0 4678	0 2200
Poumons.....	730	0 0239	0 06316	0 0189
Estomac, intestin et contenu.....	950	0 0906	0 3077	0 0860
1 ^{er} fœtus				0 35237
Cœur.....	15	trace		
Foie.....	85	0 1935	0 59985	0 01635
Rate.....	10	trace		
2 ^e fœtus				
Cœur.....	10	trace		
Foie.....	40	0 0983	0 5346	0 00393
Rate.....	10	trace		

Ces résultats indiquent que l'étain existe normalement dans l'organisme humain et la proportion ne paraît pas augmenter avec l'âge du sujet.

C'est surtout le foie qui en contient, puis, par ordre décroissant, l'estomac, les reins, les poumons et le cerveau.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux qui ont été obtenus pour le zinc par M. GYAYA, au Laboratoire de Toxicologie (1), qui a trouvé dans les viscères humains, normalement ou habituellement, de 0,0009 à 0,005 pour 100 gr. d'organes.

On voit donc que l'organisme est aussi riche en étain qu'en zinc et que l'étain semble avoir, plus que le zinc, mérité le nom d'élément normal de l'organisme.

Dans ces conditions, il serait intéressant, comme nous l'a suggéré M. KOHN-ABREST, de rechercher si ce qu'on dit concernant le rôle « physiologique et biologique » du zinc ne pourrait pas éventuellement s'appliquer à l'étain.

Quoi qu'il en soit, il résulte, au point de vue de l'expertise toxicologique, que la présence dans les viscères de 3 centigrammes d'étain par 100 grammes de viscère n'est pas excessive.

1. GYAYA. — *Le zinc dans l'organisme humain*, thèse de pharmacie, Paris 1920 et C. R. Ac. Sc., t. 170, p. 906 ; 1920.

CHAPITRE VII

Essais expérimentaux sur le lapin

Notre première expérience a été faite sur un lapin de 2 kilogrammes, à qui nous avons fait ingérer 0 gr. 50 de protochlorure d'étain par jour. Pour pouvoir lui faire supporter ces doses et arriver à le saturer, nous l'avons soumis à un régime sec, il a été nourri sans légume ni eau ; deux fois par jour on lui humectait très légèrement un peu de son auquel on ajoutait le sel.

Pendant tout le temps de l'expérience, l'animal s'est aversé constaté une perte de poids corporel d'environ 50 grammes, un peu de paresse et une très légère diarrhée.

A l'autopsie, on ne note rien de bien spécial; quelques taches rouges fugaces sur les parois de la panse et moins dans l'estomac.

Dans une deuxième expérience, nous avons fait manger au lapin une des nombreuses compositions de ce métal très employées pour combattre les maladies cutanées d'origine staphylococcique, dont la formule est la suivante :

Etain pur pulvérisé.....	21,50
Protoxyde d'étain pur.....	3,75

Les huit premiers jours, nous lui avons administré

2 grammes par jour, mélangés à du son ; le reste lui a été donné en portions égales en trois jours.

Avec le son, comme nourriture nous lui avons donné des légumes.

Ce lapin a mieux supporté l'épreuve que le premier ; il a gardé son appétit, n'a pas perdu de son poids ; il est resté aussi vif que le premier jour et n'a pas eu de diarrhée.

Les deux lapins ont été sacrifiés six heures après le dernier repas d'épreuve.

Enfin, nous avons recherché l'étain dans les viscères d'un troisième lapin normal, à qui nous n'avons donné aucune préparation d'étain.

Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse des viscères des trois animaux :

Organe	1 ^{er} lapin ÉTAIN		2 ^e lapin ÉTAIN		3 ^e lapin ÉTAIN	
	par kilo	Total	par kilo	Total	par kilo	Total
Sang	grammes 0 0359	grammes 0 0025	grammes 0 0264	grammes 7 0021	grammes trace	grammes
Estomac, intestin et contenu . .	0 4877	0 234	2 558	1 7766	0 0042	0 00082
Foie	0 263	0 017	0 275	0 026	0 052	0 0031
Reins	1 3767	0 0275	0 0736	0 0147	0 010	0 0002
Poumons . . .	trace		trace		trace	
Cœur	id.		id.		néant	
Cerveau . . .	id.		0 0472	0 00037	id.	
Peau	0 0645	0 0129	0 0187	0 0045	trace	
Muscles	0 0267	0 0214	0 023	0 0313	0 00322	0 0343
Urine et vessie .			0 409	0 0041	néant	

Il résulte de ces expériences que la proportion normale de l'étain est beaucoup moins abondante dans le foie des lapins que dans le foie humain ; les autres organes du lapin ne renferment normalement que des traces d'étain.

Or, en ce qui concerne la troisième analyse, on a trouvé à peu près la même proportion d'étain normal dans le foie du lapin que dans le foie humain.

Lorsque l'étain ou un de ses dérivés se trouve administré par ingestion, il semble se localiser chez le lapin comme chez l'homme, surtout dans le foie.

Il est éliminé, mais lentement, par les urines.

CHAPITRE VIII

Conclusions

1) Les aliments, même frais, contiennent de l'étain. La quantité existant dans les aliments est beaucoup plus forte qu'on ne le prévoit : elle atteint parfois (purée de tomates, haricots verts) près de 0,15 %.

2) Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que l'organisme humain contienne habituellement de l'étain.

Il semblerait, d'après les résultats de cet exposé, que l'organisme humain contient plus d'étain qu'il ne contient de zinc.

3) Nous avons constaté, dans le foie du fœtus, que la proportion de l'étain est du même ordre de grandeur que dans le foie d'un adulte. Il semblerait donc que l'étain, plus que le zinc, est un élément normal de l'organisme humain.

4) Au point de vue de la pratique de l'expertise toxicologique, les recherches que nous avons faites indiquent

qu'il n'y a pas lieu d'attacher, dans les conclusions, de l'importance à la présence de doses appréciables d'étain, si elles n'excèdent pas 0,005 à 0,007 % de l'échantillon moyen des viscères.

Vu et bon à imprimer :

Nancy, le 12 novembre 1922.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

D^r L. BRUNZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 13 novembre 1922.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

Membre de l'Institut.

Table des matières

INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I. — L'étain et son rôle en toxicologie.....	10
CHAPITRE II. — Caractère de l'étain et de ses sels.....	19
CHAPITRE III. — Méthodes employées en toxicologie pour la recherche de l'étain.....	27
CHAPITRE IV. — Essai de diverses autres méthodes pour la recherche de l'étain en toxicologie.....	35
CHAPITRE V. — Recherche de l'étain dans les conserves et les légumes.....	44
CHAPITRE VI.....	46
CHAPITRE VII. — Essais expérimentaux sur le lapin.....	49
CHAPITRE VIII. — Conclusions.....	52
